

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 7日

出 願 番 号

Application Number:

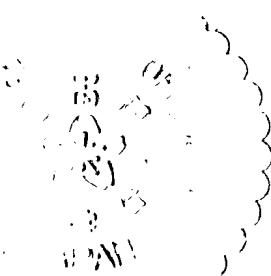
特願2000-338883

出 願 人

Applicant(s):

コニカ株式会社

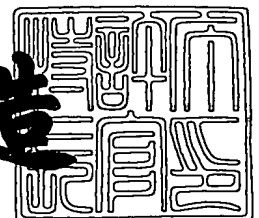
Handwritten signature and date 3/13/03



2001年 8月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3069519

4874

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2153516

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 1/10  
G02F 1/1335

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 清水 邦夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 小林 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースエステルフィルム及び偏光板用保護フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で、48時間処理した場合、その質量変化が0～2%であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 2】 可塑剤が1～30質量%含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 3】  $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で、48時間処理した場合、その質量変化が0～2%であり、かつ透湿度が $50 \sim 250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ で、フィルム厚 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項 4】 セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がロジン及びロジン誘導体から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項 5】 ロジン及びロジン誘導体の少なくとも1種の酸価が100～250であり、かつ少なくとも1種が水添ロジン及び水添ロジン誘導体であることを特徴とする請求項 4 に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項 6】 セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がエポキシ樹脂を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項 7】 エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 6 に記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項 8】 セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がケトン樹脂を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項 9】 セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がトルエンスルホンアミド樹脂を含有すること

を特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項 1 0】 請求項 3 ～ 9 のいずれか 1 項記載の偏光板用保護フィルムを用いることを特徴とする偏光板。

【請求項 1 1】 請求項 3 ～ 9 のいずれか 1 項記載の偏光板用保護フィルムを用いることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は液晶画像表示装置の寸度安定性に優れた偏光板用保護フィルムに関し、詳しくはポリマーを含有する偏光板用保護フィルムに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、セルローストリアセテートフィルムはハロゲン化銀写真感光材料のベースフィルムとして使用されて来た。このセルローストリアセテートフィルムを偏光板用保護フィルムに転用していたが、ハロゲン化銀写真感光材料にはない用途的な要求がされている。ハロゲン化銀写真感光材料と同様に、偏光板用保護フィルムにおいても、セルローストリアセテートフィルムには柔軟性や疎水性を付与する目的で可塑剤が含有されている。

【 0 0 0 3 】

近年、ノートパソコン、カーナビゲーション、携帯電話、ゲーム機等の、液晶表示装置を搭載した情報機器の薄型、軽量化に関する開発が進んでいる。それに伴って、液晶表示装置に用いられる偏光板用保護フィルムに対してもますます薄膜化の要求が強くなって来ている。そのため、偏光板用保護フィルムはハロゲン化銀写真感光材料ベースフィルムよりも、極端に薄手化される方向にある。フィルムを薄膜化すると透湿性が低下し、湿度特に高温多湿の環境において液晶画像表示装置の機能が低下する。

【 0 0 0 4 】

また、可塑剤は流延後乾燥中にウェブの厚さ方向で移行してウェブ中での分布が不均一になり、可塑剤がウェブ表面に析出したり、蒸発または揮発して製膜装

置の壁などにコンデンスして蓄積され、それが液滴となってウェブやロールを汚したりする。セルローストリアセテートフィルムを単純に薄膜化すると、透湿性が劣化し、十分に水分をカットすることが出来ず、偏光板形成後に偏光子や偏光子とセルローストリアセテートフィルムを貼り合わせるのに使用した接着剤が劣化を起こす事があった。この対策として薄膜化した分だけ、可塑剤を増量することが考えられるが、可塑剤を単純に増量するだけでは、可塑剤のセルローストリアセテートフィルム表面への析出などがますます激しくなり、ハロゲン化銀写真感光材料用のベースフィルムで発現していた以上の、新たな問題を引き起こすことが判明した。高温多湿の環境下で、可塑剤等の添加剤がフィルム外に析出や揮発すること等によりフィルムの質量が減量する性質を保留性というが、従来のセルロースエステルフィルムではこの保留性が悪く液晶画像表示装置の機能低下を来している。

## 【0005】

また、可塑剤を増量することで、セルローストリアセテートフィルムのガラス転移点（以降、 $T_g$ ということがある）がますます低下し、フィルムの軟化によってセルローストリアセテートフィルムの寸度安定性（収縮率、吸湿膨張係数、熱膨張係数）が劣化する（大きくなる）という問題があった。

## 【0006】

これらの対策として、ポリエステル、ポリエステルエーテル、あるいはポリウレタンエーテル等のポリマーを、あるいは低分子可塑剤と併用して高分子可塑剤として含有する技術が提案されている。例えば、特公昭47-760号、同43-16305号、特開平5-197073号公報、米国特許第3,054,673号、同第3,277,031号明細書を挙げることが出来る。また、アクリル系のポリマーをセルローストリアセテートフィルムに、またはアクリル系モノマーをセルローストリアセテート存在下で重合させて含有させる技術も提案されている。しかし、高分子可塑剤がセルローストリアセテートドーブ中、乾燥中のウェブ、あるいはフィルム形成後、セルローストリアセテートとポリマーとが相分離し透明度を落としたり、水分の透過性を低下させたり、フィルムが均一的に収縮しなかったり、伸縮率が低下したりするといった課題があることがわかった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第 1 の目的は、製膜中に低分子可塑剤等添加剤が析出、揮発または蒸発してフィルムや装置を汚さない偏光板用保護フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

第 2 の目的は、透湿性に優れ、高温高湿や高温の条件下でも偏光子を劣化させることのない偏光板用保護フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【 0 0 1 0 】

1.  $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で、48時間処理した場合、その質量変化が0～2%であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【 0 0 1 1 】

2. 可塑剤が1～30質量%含まれていることを特徴とする前記1に記載のセルロースエステルフィルム。

【 0 0 1 2 】

3.  $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で、48時間処理した場合、その質量変化が0～2%であり、かつ透湿度が $50 \sim 250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ で、フィルム厚 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 3 】

4. セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がロジン及びロジン誘導体から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 4 】

5. ロジン及びロジン誘導体の少なくとも1種の酸価が $100 \sim 250$ であり、かつ少なくとも1種が水添ロジン及び水添ロジン誘導体であることを特徴とす

る前記 4 に記載の偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 5 】

6. セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がエポキシ樹脂を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 6 】

7. エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 6 に記載の偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 7 】

8. セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がケトン樹脂を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 8 】

9. セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有する偏光板用保護フィルムにおいて、該可塑剤がトルエンスルホンアミド樹脂を含有することを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【 0 0 1 9 】

1 0. 前記 3 ～ 9 のいずれか 1 項記載の偏光板用保護フィルムを用いることを特徴とする偏光板。

【 0 0 2 0 】

1 1. 前記 3 ～ 9 のいずれか 1 項記載の偏光板用保護フィルムを用いることを特徴とする表示装置。

【 0 0 2 1 】

本発明を更に詳しく説明する。セルローストリアセレートフィルムは、透明性が良く、光学的な歪みが無く（低リターデーション）、偏光子との接着性に優れるので偏光板用保護フィルムに使用されている。偏光板用保護フィルムには、偏光膜を保護や加工適性付与のために、可塑剤が添加されている。しかし、可塑剤は、セルロースエステルとの相溶性の問題で、流延時の溶剤揮発で析出し易いと

いう課題があった。

【 0 0 2 2 】

可塑剤は、低分子量のため沸点が低く、製造時の乾燥工程において析出し、工程汚染の主要因になっていた。

【 0 0 2 3 】

透湿性も不十分で、特に薄膜（60  $\mu$ m以下）では、顕著であった。

本発明は、上記の問題点を解決するために、可塑剤としてロジン樹脂、エポキシ樹脂、ケトン樹脂及びトルエンスルホンアミド樹脂を用いることで、この問題が解決できることを見出した。

【 0 0 2 4 】

本発明に係るセルロースエステルとしては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートプロピオネートブチレートなどが挙げられる。セルローストリアセテートの場合は、特に重合度250～400、結合酢酸量が54～62.5%のセルローストリアセテートが好ましく、結合酢酸量が58～62.5%が機械強度が強くより好ましい。セルローストリアセテートは綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートと木材パルプから合成されたセルローストリアセテートのどちらかを単独あるいは混合して用いることができる。ベルトやドラムからの剥離性が良い綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートを多く使用した方が生産性効率が高く好ましい。剥離性の効果が顕著になるため、綿花リンターから合成されたセルローストリアセテートの比率が60質量%以上が好ましく、より好ましくは85質量%以上、更には、単独で使用することが最も好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明に使用するセルロースエステルの数平均重合度は、低すぎると強度が低くなり、高すぎると溶液の粘度が高くなりすぎる場合があるので、70,000以上300,000以下が好ましく、更に80,000以上200,000以下が好ましい。

【 0 0 2 6 】



本発明に用いられるセルロースエステル具体的な製造方法については、例えば特開平 1 0 - 4 5 8 0 4 号公報に記載されている方法により合成できる。また、目的の置換比率を得るには、予め各々の種類のアシル基で一定量置換した後に、2 種類以上を混合して得ることもできる。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いる可塑剤としては、質量平均分子量が 1 , 0 0 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

具体的には、ロジン及びロジン誘導体、エポキシ樹脂、ケトン樹脂、トルエンスルホンアミド樹脂が挙げられる。

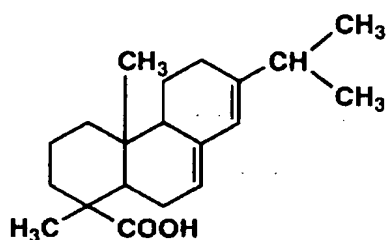
【 0 0 2 9 】

ロジン及びロジン誘導体としては、以下の構造式のものが挙げられる。

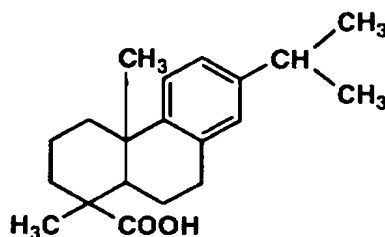
【 0 0 3 0 】

【化 1】

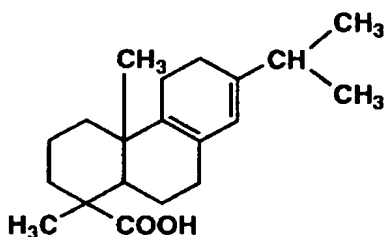
アビエチン酸



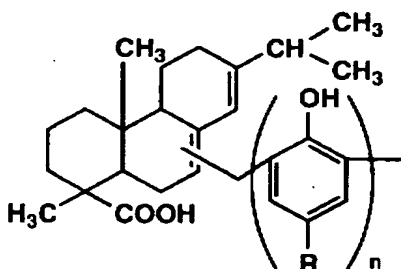
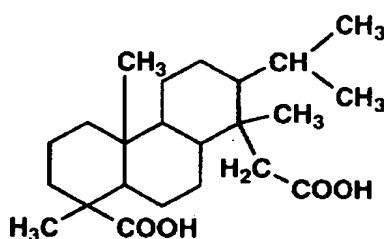
デヒドロアビエチン酸



パラストリン酸



KE-604, KE-610



【0031】

上記化合物のうち、荒川化学工業（株）からKE-604とKE-610はそれぞれ酸価237と170で市販されている。同じく、荒川化学工業（株）からアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸及びパラストリン酸3者の混合物のエステル化物として、KE-100及びKE-356が、それぞれの酸価は8と0で市販されている。また、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸及びパラストリン酸3者の混合物は、播磨化成（株）からそれぞれの酸価167、168のG-7及

びハートール R - X で市販されている。

【 0 0 3 2 】

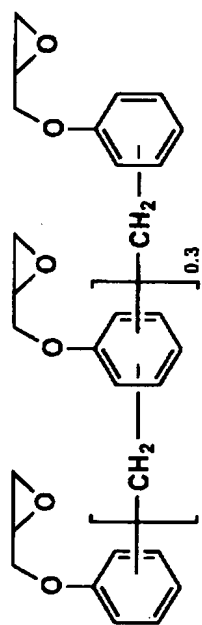
本発明に用いるエポキシ樹脂としては、以下の構造を有するものが挙げられる

。

【 0 0 3 3 】

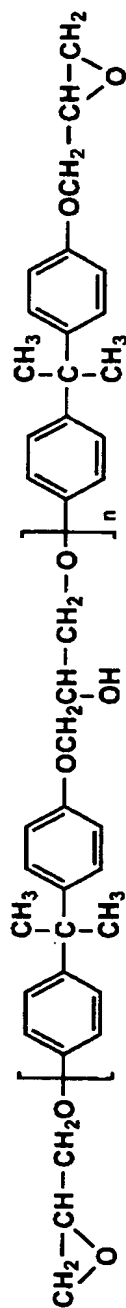
【化 2】

アラルダイド EPN1179



分子量：約405

アラルダイド AER260



【0034】

アラルダイド EPN1179 及びアラルダイド AER260 は旭チバ（株）か

ら市販されている。

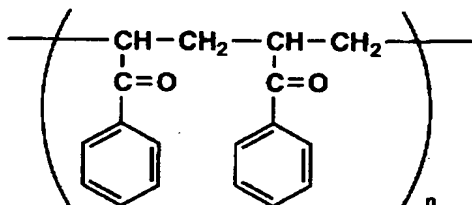
【0035】

ケトン樹脂としては、以下の構造のものが挙げられる。

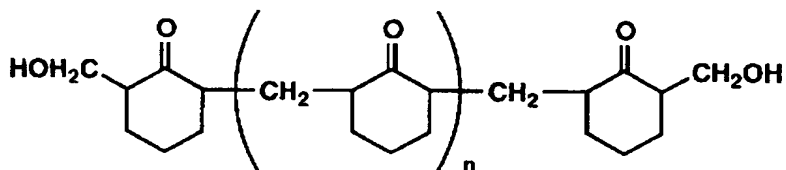
【0036】

【化3】

ハイラック110



ハイラック110H



【0037】

ハイラック110及びハイラック110Hは日立化成（株）から市販されている。

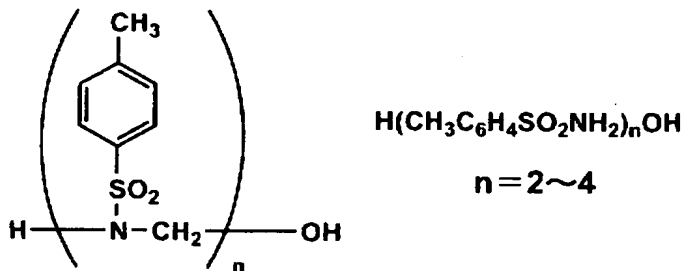
【0038】

パラトルエンスルホンアミド樹脂としては、以下の構造のものが挙げられ、トップレーとして、フジアミドケミカル（株）から市販されている。

【0039】

【化 4】

トッブラー



【0040】

本発明のセルロースエステルフィルムは、 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $90 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で、48時間処理した場合、その質量変化が0～2%であるが、0～1.5%がより好ましい。

【0041】

本発明のセルロースエステルフィルムは、透湿度が $50 \sim 250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であることが好ましく、特に $50 \sim 200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ が好ましい。透湿度はJIS Z 0208記載の方法により測定する。

【0042】

本発明に係るセルロースエステルと可塑剤のドープ溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-*n*-プロピルアルコール、*n*-ブタノールなどの低級アルコール類、シクロヘキサジオキサン類、メチレンクロライドのような低級脂肪族炭化水素塩化物類、アセトン、メチルエチルケトンのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族類などを用いることができる。

【0043】

本発明の溶剤比率としては、メチレンクロライドが88～96質量%、その他の溶剤は4～12質量%が好ましい。より好ましくは、メチレンクロライドが90～94質量%、その他の溶剤は6～10質量%である。

【 0 0 4 4 】

また、セルロースエステルと可塑剤のドープ全体に対する濃度は 1 5 ～ 3 0 質量%が好ましい。より好ましくは、1 8 ～ 2 5 質量%である。また、セルロースエステルと前記ポリマーのドープ全体に対する濃度は 1 5 ～ 3 0 質量%が好ましい。より好ましくは、1 8 ～ 2 5 質量%である。

【 0 0 4 5 】

溶剤を添加しての加熱溶解温度は、使用溶剤の沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく例えば 6 0 ℃ 以上、8 0 ～ 1 1 0 ℃ の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度において、溶剤が沸騰しないように定められる。

【 0 0 4 6 】

溶解後は冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供する。

【 0 0 4 7 】

本発明に於けるセルロースエステルフィルムの製造方法は特に制限はなく、当業界で一般に用いられている方法でよく、例えば米国特許 2, 4 9 2, 9 7 8 号、同 2, 7 3 9, 0 7 0 号、同 2, 7 3 9, 0 6 9 号、同 2, 4 9 2, 9 7 7 号、同 2, 3 3 6, 3 1 0 号、同 2, 3 6 7, 6 0 3 号、同 2, 6 0 7, 7 0 4 号、英国特許 6 4, 0 7 1 号、同 7 3 5, 8 9 2 号、特公昭 4 5 - 9 0 7 4 号、同 4 9 - 4 5 5 4 号、同 4 9 - 5 6 1 4 号、同 6 0 - 2 7 5 6 2 号、同 6 1 - 3 9 8 9 0 号、同 6 2 - 4 2 0 8 号等に記載の方法を参考にすることができる。

【 0 0 4 8 】

セルロースエステルと溶剤のほかに必要な添加剤は、予め溶剤と混合し、溶解または分散してからセルロースエステル溶解前の溶剤に投入しても、セルロースエステル溶解後のドープへ投入しても良い。

【 0 0 4 9 】

加圧容器の種類は特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることができ、加圧下で加熱、攪拌ができればよい。加圧容器はそのほか圧力計、温度計などの計器類を適宜配設する。

【 0 0 5 0 】

加圧は窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行ってもよい。

【 0 0 5 1 】

加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【 0 0 5 2 】

溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく例えば 6 0 ℃ 以上、8 0 ～ 1 1 0 ℃ の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度において、溶剤が沸騰しないように定められる。

【 0 0 5 3 】

溶解後は冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供するが、このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より 5 ～ 1 0 ℃ 低い温度まで冷却し、その温度のままキャストを行うほうが、ドープ粘度を低減できるためより好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明においては、セルロースエステルを溶解して得られるドープを支持体上に流延（キャスト工程）した後、加熱して溶剤の一部を除去（支持体上乾燥工程）した後、支持体から剥離し、剥離したフィルムを乾燥（フィルム乾燥工程）して、セルロースエステルフィルムを得る。

【 0 0 5 5 】

キャスト工程における支持体はベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体が使用される。キャスト工程の支持体の温度は一般的な温度範囲 0 ℃ ～ 溶剤の沸点未満の温度で、流延することができるが、5 ℃ ～ 3 0 ℃ の支持体上に流延するほうが、ドープをゲル化させ剥離限界時間をあげられるため好ましく、5 ℃ ～ 1 5 ℃ の支持体上に流延することがさらに好ましい。剥離限界時間とは透明で平面性の良好なフィルムを連続的に得られる流延速度の限界において、流延されたドープが支持体上にある時間をいう。剥離限界時間は短い方が生



産性に優れていて好ましい。

【0056】

支持体上乾燥工程ではドーブを流延し、一旦ゲル化させた後、流延から剥離するまでの時間を100%としたとき、流延から30%以内にドーブ温度を40℃～70℃にすることで、溶剤の蒸発を促進し、それだけ早く支持体上から剥離することができ、さらに剥離強度が増すため好ましく、30%以内にドーブ温度を55℃～70℃にすることがより好ましい。この温度を20%以上維持することが好ましく、40%以上がさらに好ましい。支持体上での乾燥は残留溶媒量30%～150%で支持体から剥離することが、支持体からの剥離強度が小さくなるため好ましく、40～120%がより好ましく、更に好ましくは、80～100%である。剥離するときのドーブの温度は0℃～30℃にすることが剥離時のベース強度をあげることができ、剥離時のベース破断を防止できるため好ましく、5℃～20℃がより好ましい。

【0057】

フィルム中の残留溶媒量は次式で表される。

$$\text{残留溶媒量} = \text{残存揮発分質量} / \text{加熱処理後フィルム質量} \times 100\%$$

なお残存揮発分質量はフィルムを115℃で1時間加熱処理したとき、加熱処理前のフィルム質量から加熱処理後のフィルム質量を引いた値である。

【0058】

フィルム乾燥工程においては支持体より剥離したフィルムをさらに乾燥し、残留溶媒量を5質量%以下、好ましくは2質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下であることが、寸度安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。フィルム乾燥工程では一般にロール懸垂方式か、ピンテンター方式または、クリップテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。液晶表示用部材用としては、テンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが、寸度安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離した直後の残留溶媒量の多いところで幅保持を行うことが、寸度安定性向上効果をより発揮するため特に好ましい。

【0059】

特に、支持体から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってフィルムは巾方向に収縮しようとする。高温度で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮は可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程あるいは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法／テンター方式が好ましい。

## 【0060】

フィルムを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40℃～150℃の範囲で3～5段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、80℃～140℃の範囲で行うことが寸度安定性を良くするためさらに好ましい。

## 【0061】

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。乾燥雰囲気を溶媒の爆発限界濃度を考慮して実施することはもちろんのことである。

## 【0062】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

## 【0063】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの厚さは、液晶表示装置に使用される偏光板の薄肉化、軽量化が要望から、10～60 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは、30～50 $\mu$ mである。これ以上、薄い場合は、フィルムの腰の強さが低下するため、偏光板作製工程上でシワ等の発生によるトラブルが発生しやすく、また、これ以上厚い場合は、液晶表示装置の薄膜化に対する寄与が少ない。

## 【0064】

本発明のセルロースエステルフィルムについて、80℃、相対湿度90%RHで50時間処理後の寸度安定性が、縦方向・横方向ともに、-0.5～+0.5%であることが好ましい。より好ましくは、-0.4～+0.4%であり、更に好ましくは、-0.3～+0.3%である。

## 【0065】

本発明のセルロースエステルフィルムは、23℃、80%RHでのカール値が、-20～+40（単位：1/m）であることが好ましい。より好ましくは-20～+35、更に好ましくは、-20～+25である。

## 【0066】

本発明のセルロースエステルについて、40℃の水中でのカール値が、-20～+60（単位：1/m）であることが好ましい。より好ましくは-20～+50、更に好ましくは、-20～+40である。

## 【0067】

また本発明に係るセルロースエステルフィルムには、他に必要ならマット剤として酸化珪素のような微粒子などを加えても支障はない。酸化珪素のような微粒子は有機物によって表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下できるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均径が大きいほうがマット効果は大きく、平均径の小さいほうは透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均径は5～50nmでより好ましくは7～14nmである。酸化珪素の微粒子としてはアエロジル（株）製のAEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600などがあげられ、好ましくはAEROSIL 200V、R972V、R974、R202、R812などがあげられる。

## 【0068】

本発明において、セルロースエステルフィルム中に異物が少ない方が好ましい。特に偏光クロスニコル条件下で認識される異物が少ない方が好ましい。偏光クロスニコル状態で認識される異物とは、2枚の偏光板を直交（クロスニコル）状態にし、その間にセルロースエステルフィルムを置いて測定されるものをいう。

このような異物は、偏光クロスニコル状態では、暗視野中で、異物の箇所のみ光って観察されるので、容易にその大きさと個数を識別することができる。異物の個数としては、面積  $250\text{ mm}^2$  当たり、偏光クロスニコル状態で認識される大きさが  $5\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$  の異物が 200 個以下、 $50\text{ }\mu\text{ m}$  以上の異物が実質 0 個であることが好ましい。更に好ましくは、 $5\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$  の異物が 100 個以下、より好ましくは 50 個以下である。

## 【0069】

上記、異物の少ないセルロースエステルフィルムを得るには、特に手段を選ばないが、セルロースエステルを溶媒に溶解したドープ組成物を以下のような濾紙を用いて濾過することで達成できる。この場合、濾紙の種類としては、濾水時間 (JIS P3801 7.5 に準ずる) が 20 sec 以上の濾紙を用い、かつ、濾過圧力を  $16\text{ kg/cm}^2$  以下で濾過して製膜することが好ましい。より好ましくは、30 sec 以上の濾紙を用いかつ濾過圧力を  $12\text{ kg/cm}^2$  以下、更に好ましくは、40 sec 以上の濾紙を用いかつ濾過圧力を  $10\text{ kg/cm}^2$  以下で濾過することである。また、上記濾紙は、2 枚以上重ねて用いるとより好ましい。また、濾過圧力は、濾過流量と濾過面積を適宜選択することで、コントロールできる。

## 【0070】

本発明のセルロースエステルフィルムは、液晶表示用部材として用いることができる。液晶表示用部材とは液晶表示装置に使用される部材のことで、例えば、偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、反射板、視野角向上フィルム、防眩フィルム、反射防止フィルム、無反射フィルム、帯電防止フィルム或いはこれらの複数の機能を兼ね備えたフィルムなどがあげられる。

## 【0071】

その中でも寸度安定性に対して厳しい要求のある偏光板、偏光板用保護フィルム、位相差板、視野角向上フィルムにおいて、本発明を適用することがより好ましい。

## 【0072】

本発明に係る偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製するこ

とができる。例えば、セルローストリエステルフィルムをアルカリ処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平 6 - 9 4 9 1 5 号，特開平 6 - 1 1 8 2 3 2 号に記載されているような接着性を高める方法を使用しても良い。

## 【 0 0 7 3 】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 7 4 】

## 実施例 1

## ＜ドープの組成物＞

トリアセチルセルロース（酢化度 6 1 . 0 %）	1 0 0 質量部
2 - （2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - t - ブチルフェニル）ベゾトリアゾール	1 質量部
表 1 記載の添加剤	2 0 質量部
メチレンクロライド	4 7 5 質量部
エタノール	5 0 質量部

ドープ組成物を密封容器に投入し、7 0 ° C まで加熱し、攪拌しながら、セルローストリアセテート（TAC）を完全に溶解しドープを得た。溶解に要した時間は 4 時間であった。ドープ組成物を濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度 3 5 ° C で 3 0 ° C のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。

## 【 0 0 7 5 】

その後、剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からドープを剥離した。このときのドープの残留溶媒量は 2 5 % であった。ドープ流延から剥離までに要した時間は 3 分であった。ステンレスバンド支持体から剥離した後、幅方向に保持しながら 1 2 0 ° C の乾燥させた後、幅保持を解放して、多数のロールで搬送させながら 1 2 0 ° C 、 1 3 5 ° C の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅 1 0 m m 、高さ 5  $\mu$  m のナーリング加工を施して、膜厚 6 0  $\mu$

m及び40  $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルム試料を作製した。フィルム幅は1300mm、巻き取り長は3000mとした。巻き取り張力は、初期張力15kg/1300mm、最終巻張力10kg/1300mmとした。

## 【0076】

## 〈偏光板の作製〉

フィルム試料を40℃の2.5mol/l水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、3分間水洗して鹼化処理層を形成し、アルカリ処理フィルムを得た。

## 【0077】

次に厚さ120  $\mu$ mのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で4倍に延伸して偏光膜を作った。この偏光膜の両面に前記アルカリ処理試料フィルムを完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ偏光板試料1～11を作製した。

## 【0078】

## 比較例1

## 〈ドープの組成〉

トリアセチルセルロース（酢化度61.0%）	100質量部
2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベゾトリアゾール	1質量部
トリフェニルフォスフェート	20質量部
メチレンクロライド	475質量部
エタノール	50質量部

上記の組成のドープ溶液を周知の方法で調製し、濾過後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度35℃で30℃に設定された支持体上に均一に流延した。その際、乾燥膜厚が60  $\mu$ mになるように支持体上に流延した。

## 【0079】

流延後、剥離可能な範囲にまで乾燥させた後、剥離し、さらに120℃で10分間乾燥した。得られたフィルム両端に幅10mm、高さ5  $\mu$ mのナーリング加

工を施して、膜厚 6 0  $\mu$  m 及び 4 0  $\mu$  m の積層フィルム試料 1 2 及び 1 3 を作製した。フィルム幅は 1 3 0 0 mm、巻き取り長は 2 0 0 0 m とした。

## 【 0 0 8 0 】

## 比較例 2

ドーブの組成を下記のように変更した以外は、上記比較例 1 と同様に流延製膜して膜厚 6 0  $\mu$  m のフィルム試料 1 4 を得た。

## 【 0 0 8 1 】

## ＜ドーブの組成＞

トリアセチルセルロース（酢化度 6 1 . 0 %）	1 0 0 質量部
2 - （ 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル）ベソトリアゾール	1 質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	2 0 質量部
メチレンクロライド	4 7 5 質量部
エタノール	5 0 質量部

## 比較例 3

ドーブの組成を下記のように変更した以外は、上記比較例 1 と同様に流延製膜して膜厚 6 0  $\mu$  m のフィルム試料 1 5 を得た。

## 【 0 0 8 2 】

## ＜ドーブの組成＞

トリアセチルセルロース（酢化度 6 1 . 0 %）	1 0 0 質量部
2 - （ 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル）ベソトリアゾール	1 質量部
ブチルベンジルフタレート	2 0 質量部
メチレンクロライド	4 7 5 質量部
エタノール	5 0 質量部

## 比較例 4

ドーブの組成を下記のように変更した以外は、上記比較例 1 と同様に流延製膜して膜厚 6 0  $\mu$  m のフィルム試料 1 6 を得た。

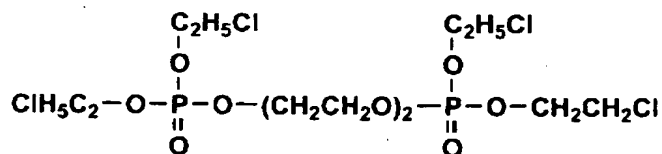
## 【 0 0 8 3 】

<ドープの組成>

トリアセチルセルロース（酢化度 6 1 . 0 %）	1 0 0 質量部
2 - （ 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル）ベゾトリアゾール	1 質量部
特開昭 6 0 - 2 5 0 0 5 3 記載の化合物（下記構造式）	2 0 質量部
メチレンクロライド	4 7 5 質量部
エタノール	5 0 質量部

【 0 0 8 4 】

【化 5】



【 0 0 8 5 】

<偏光板試料比較例 1 2 ~ 1 6 の作製>

実施例 1 のフィルム試料と同様にして比較例のフィルム試料 1 2 ~ 1 6 を鹼化処理し、偏光板を作製した。

【 0 0 8 6 】

以上のようにして作製したフィルム試料 1 ~ 1 6 及び偏光板試料 1 ~ 1 6 について以下のような性能評価を行った。

【 0 0 8 7 】

<評価方法>

<保留性の評価>

① 試料を 1 0 c m × 1 0 c m のサイズに断裁し、2 3 ℃、5 5 % R H の雰囲気下で 2 4 時間放置後の質量を測定して、1 4 0 ℃の条件下で 1 0 分間放置した。処理後、2 3 ℃、5 5 % R H で 1 日放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性を計算した。



## 【0088】

保留性（質量％）＝ {（放置前の質量－放置後の質量）／放置前の質量} × 100

② 試料を10cm×10cmのサイズに断裁し、23℃、55％RHの雰囲気下で24時間放置後の質量を測定して、80℃、90％RHの条件下で48時間放置した。処理後の試料の表面を軽く拭き、23℃、55％RHで1日放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性を計算した。

## 【0089】

保留性（質量％）＝ {（放置前の質量－放置後の質量）／放置前の質量} × 100

## ＜透湿度の測定＞

JIS Z 0208に記載の方法に従い各試料の透湿度を測定した。

## 【0090】

## ＜寸度安定性＞

フィルム試料の表面の2箇所（MD方向、長尺方向）に十文字型の印を付し、熱処理（条件：80℃、90％RH、50時間）を施し、工場顕微鏡で印間の距離を測定した。

## 【0091】

熱処理前の距離をa1とし、熱処理後の距離をa2として、下記式で寸度安定性を算出した。

## 【0092】

寸度安定性（％）＝ [(a1－a2)／a1] × 100

## ＜偏光板耐久性テスト＞

10cm×10cmの偏光板試料2枚を熱処理（条件：80℃、90％RH、50時間）し、直交状態にした時の縦又は横の中心線部分のどちらか大きいほうの縁の白抜け部分の長さを測定し、下記のレベルに判定した。縁の白抜けとは直交状態で光を通さない偏光板の縁の部分が光を通す状態になることで、目視で判定できる。偏光板の状態では縁の部分の表示が見えなくなる故障となる。以下の基準に従って評価を行い結果を表1に示した。

- ◎：縁の白抜けが 5 % 未満（偏光板として問題ないレベル）
  - ：縁の白抜けが 5 % 以上 1 0 % 未満（偏光板として問題ないレベル）
  - △：縁の白抜けが 1 0 % 以上 2 0 % 未満（偏光板として何とか使えるレベル）
  - ×：縁の白抜けが 2 0 % 以上 5 0 % 未満（偏光板として問題のあるレベル）
  - ××：縁の白抜けが 5 0 % 以上（偏光板として使用不可）
- △以上であれば実技上問題ないレベルである。

【 0 0 9 3 】

【表 1】

フィルム 試料 No.	添加剤	フィルム 膜厚 $\mu\text{m}$	保水性		透湿性 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$	寸度安定性 (%)		偏光板 耐久性	考 備
			140℃、 10 分	80℃、 90%48hr		長手 方向	幅手 方向		
1	ロジン(KE-604)	60	0.0	0.4	211	-0.06	-0.03	◎	本発明
2	ロジン(KR-610)	40	0.0	0.5	242	-0.07	-0.05	◎	本発明
3	ロジン(KE-100)	60	0.1	0.6	230	-0.10	-0.08	◎	本発明
4	ロジン(KE-356)	60	0.1	0.3	203	-0.06	-0.05	◎	本発明
5	ロジン(G-7)	60	0.2	0.7	245	-0.09	-0.11	◎	本発明
6	ロジン(ハートール R-X)	60	0.1	0.7	236	-0.07	-0.05	◎	本発明
7	エポキシ(EPN1179)	60	0.1	0.7	198	-0.07	-0.03	◎	本発明
8	エポキシ(AER260)	60	0.0	0.7	205	-0.17	-0.13	◎	本発明
9	ケトン(ハイラック 111)	60	0.2	0.9	248	-0.08	-0.03	◎	本発明
10	ケトン(ハイラック 110H)	60	0.1	0.5	240	-0.07	-0.03	◎	本発明
11	バタールエンズルホンアミド(トツブラー)	60	0.3	1.5	210	-0.77	-0.53	○	本発明
12	トリフェニルフォスフェート	60	1.3	5.5	280	-1.22	-1.11	××	比較例
13	トリフェニルフォスフェート	40	1.5	6.7	310	-1.30	-1.06	××	比較例
14	エチルフタルエチルグリコレート	60	1.2	4.0	290	-1.34	-1.44	×	比較例
15	ブチルベンジルフタレート	60	2.0	8.3	330	-2.01	-1.81	××	比較例
16	化 5 記載化合物	60	0.2	5.9	350	-1.01	-0.91	×	比較例

【0094】

表 1 から分かるように、本発明の方法によれば、偏光板保護フィルムである、セルロースエステルフィルムの欠陥の原因である、異物を減少させ、かつ、偏光板自身の耐久性が劣化しないことが分かる。

【 0 0 9 5 】

【発明の効果】

上記の結果により、従来の可塑剤と比較すると本発明の添加剤は、高温下でも質量変化が少ないことが明らかになった。これにより、製膜中に低分子可塑剤等添加剤が析出、揮発または蒸発してフィルムや装置を汚さない偏光板用保護フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを提供することができる。

【 0 0 9 6 】

さらに本発明の添加剤は、透湿性に優れ、高温高湿や高温の条件下でも偏光子を劣化させることのない偏光板用保護フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを提供することができる。かつ高温高湿度下での寸度安定性の優れた偏光板を作製できることが明らかになった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透湿性に優れ、高温高湿や高温の条件下でも偏光子を劣化させることのないセルロースエステルフィルム及び偏光板用保護フィルムを提供する。

【解決手段】  $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で、48時間処理した場合、その質量変化が0～2%であることを特徴とするセルロースエステルフィルム及び偏光板用保護フィルム。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 3 3 8 8 8 3

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 3 8 8 8 3
受付番号	5 0 0 0 1 4 3 6 4 2 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 1 1 月 8 日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月 7日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社